

УДК 541.183:541.241.5

Голуб Н.П., к.х.н., доц.; Голуб Є.О., викл.; Баренблат І.О., к.х.н., доц.;
Гомонай В.І., д.х.н., проф.; Секереш К.Ю., к.х.н., доц.

ДИФЕРЕНЦІЙНО-ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ СКЛАДНОЇ КАТАЛІТИЧНОЇ СИСТЕМИ ТИПУ $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород,
вул. Підгірна, 46, e-mail: golub.nel@ukr.net

Проблема розробки теорії наукових основ передбачення каталітичної дії контактів на сьогодні залишається невирішеною. Тому доцільним є подальший пошук нових підходів для цілеспрямованого регулювання структурних, фізико-хімічних параметрів та створення відповідних умов для формування оптимальних поверхневих комплексів. Це дасть змогу прогнозовано одержувати нові активні, високоселективні і дешеві каталізатори.

Тому створення нових каталізаторів із заданими фізико-хімічними і каталітичними властивостями є особливо важливим для ефективного вирішення проблеми наукових основ технології каталізаторів та можливості розробки теорії наукових основ передбачення каталітичної дії контактів для процесів парціального окиснення n-алканів [1, 2].

Важливу інформацію щодо особливостей формування структури каталізатора в процесі його приготування в залежності від умов синтезу та відповідних фізико-хімічних параметрів досліджуваних твердих фаз дає диференційно-термічний аналіз.

Це обумовлено тим, що енергія взаємодії активного центру на поверхні каталізатора залежить як від властивостей адсорбованих молекул, так і від властивостей самої поверхні (природи і кількості активних центрів та її пористості). Вищезгадані параметри впливають на властивості утворених адсорбційних шарів води, головним чином, на їхню товщину і структуру. Аналіз кривих втрати маси при ТГ термодесорбції надає інформацію щодо кількості і енергетичного стану в адсорбційному шарі. На форму кривих ТГ і ДТГ впливає форма поверхні твердого тіла (гетерогенні властивості), властивості

змочуючої рідини (води), товщина адсорбційних шарів і деякі параметри приладу (квазі-ізотермічна програма, конструкція платинового тигля, швидкість випаровування і нагрівання). Отримані криві ТГ є важливими і для аналізу адсорбційної ємності, об'єму мезопор та кількісної характеристики речовини (зокрема, води), яка видалена з поверхні в процесі нагрівання.

Тому метою даної роботи було синтезувати складні оксидні кислотні каталітичні системи типу $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ та дослідити їх за допомогою диференційно-термічного аналізу для вивчення впливу умов синтезу на характер формування їх структури та відповідних фізико-хімічних і каталітичних властивостей.

Методика експерименту

Складні оксидні фосфатні каталітичні системи на основі фосфату кобальту, шляхом модифікації його йонами Ni^{2+} типу $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ синтезували згідно методики, розробленої на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «УжНУ» методом співосадження з відповідних нітратних солей [3, 4]. Вміст названих фосфатів змінювали в процентному співвідношенні від 0,5 мас.% до 99,5 мас.%. З метою порівняння модифікуючого впливу йонів нікелю на структуру та властивості фосфату кобальту доцільно було синтезувати також і індивідуальні фосфати $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ та $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. Їх одержували методом осаження з відповідних нітратних солей, згідно методики [3] в аналогічних умовах. Після відмивання, висушування на повітрі та термообробки при відповідних температурах (від 383 К до 873 К) зразки піддавали фізико-хімічному аналізу до і після

термообробки для вивчення їх стійкості та впливу процесу термообробки на процес формування структури твердих фаз.

Фізико-хімічні властивості одержаних каталізаторів вивчали за допомогою рентгенофазового, диференційно-термічного, ІЧ-спектроскопічного та хімічного методів аналізу [5-16]. Вимірювання величини питомої поверхні і кислотності зразків здійснювали при відповідних температурах прожарювання. Величину питомої поверхні зразків визначали низькотемпературною адсорбцією азоту методом БЕТ. Сумарну кислотність поверхні (бренстедівську та льюїсівську) каталізаторів визначали методом Джонсона [20] в присутності індикаторів Гаммета. Точність визначення становила $\pm 0,001$ ммоль/г. Питому концентрацію кислотних центрів (мкмоль/м²) визначали із врахуванням величини поверхні відповідних зразків.

Диференційно-термічний аналіз синтезованих фосфатних систем здійснювали за допомогою квазі-ізотермічної програмованої термодесорбції за допомогою дериватографа Q-1500D. Дослідження проводили в платинових тиглях з використанням комбінованої хромельалюмелевої термопари. Еталоном слугував прожарений оксид

алюмінію, в якості реперних речовин використовували KNO₃, NaCl, K₂SO₄. Маса зразків знаходилась в межах 220-250 мг. Швидкість нагрівання та охолодження задавали автоматично, вона становила 10 град/хв. Нагрівання зразків здійснювали до температури 1273 К. Аналізи та оформлення їх результатів здійснювали згідно з рекомендаціями [9, 10].

Одержані результати та їх обговорення

Одержані експериментальні дані свідчать, що всі 7 синтезованих складних бінарних каталітичних систем типу $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, є твердими фазами. Встановлено, що умови синтезу складних фосфатних каталізаторів суттєво впливають на формування їх структури та фізико-хімічні властивості. При цьому вміст названих фосфатів в складі каталізатора та температура термообробки викликають навіть зміну забарвлення кожного зразка системи.

Позначення та склад серії складних каталітичних систем типу $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ приведені в табл. 1.

Таблиця 1. Назва та склад одержаних складних кобальт-нікель-фосфатних каталітичних систем типу $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

№ п/п	Зразок	Склад каталізатору, мас. %
1	К - 1	99,5% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times 0,5\%$ $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
2	К - 2	99,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times 1,0\%$ $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
3	К - 3	75,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times 25,0\%$ $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
4	К - 4	50,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times 50,0\%$ $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
5	К - 5	25,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times 75,0\%$ $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
6	К - 6	1,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times 99,0\%$ $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
7	К - 7	0,5% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times 99,5\%$ $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

Згідно одержаних даних рентгенофазового аналізу, виготовлені бінарні системи на основі фосфатів кобальту та нікелю, прожарені при T=393 К, в залежності від складу, характеризуються як дрібнокристалічним, так і рентгеноаморфним станом твердої фази. Це підтверджується виникненням розмитих або слабкої інтенсивності ліній дифрактограм. При цьому зразки К-1 – К-5 різною мірою частково кристалічні, а зразки К-6 і К-7 практично аморфні.

Водночас положення та інтенсивність деяких кристалічних піків досліджуваних складних систем (при T=393 К) не співпадає зі спектрами вихідних простих фосфатів $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ і $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$.

Встановлення їх фазового складу здійснювали на основі аналізу міжплощинних відстаней і відносних інтенсивностей відповідних дифракційних ліній. Одержані дані свідчать, що в умовах синтезів Co-Ni – фосфатних систем К-1 – К-7

послідовно були одержані каталізатори такого складу: К-1 – $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$; К-2 – $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ і в невеликій кількості $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$; К-3 – $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ з відповідним зменшенням або збільшенням вмісту, і невеликої кількості $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$; К-4 – $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ і у великих кількостях $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$; К-5 – в невеликих кількостях $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ і $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$; К-6 – аморфна фаза с домішками $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; К-7 – $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Це означає, що після одержання осаду і висушування зразків при $T=393\text{ K}$, тобто на першій фазі синтезу, утворюються амонійні солі обох компонентів різного складу і в різних кількостях.

Дифрактограми твердих фаз після термообробки при $T=973\text{ K}$ значно відрізняються від вихідних, що свідчить про утворення дійсно нових кристалічних форм фосфатів. Це обумовлено тим, що під час поступової термічної обробки в процесі прожарювання відбувається розклад амоній-фосфатів і при кінцевій температурі

утворюються суміші ортофосфатів кобальту і нікелю відповідного складу (табл. 1). Проте навіть при $T=973\text{ K}$ зразок К-6 характеризується низькою впорядкованістю кристалічної структури, суттєво відрізняючись від інших каталізаторів синтезованих каталітичних систем.

Результати диференційно-термічного аналізу синтезованих індивідуальних фосфатів свідчать, що на термограмі фосфату кобальту спостерігаються два ендоефекти (при $T=405\text{ K}$ і 483 K) і один екзоэффект при $T=733\text{ K}$. Відповідно на термограмі фосфату нікелю теж спостерігаються два ендоефекти ($T=483$ і 645 K) та один екзоэффект ($T=973\text{ K}$).

Проте аналіз експериментальних даних диференційно-термічного аналізу складних каталітичних систем, одержаних на їх основі, підтвердив, що всі синтезовані зразки (К-1 – К-7) мають криві ТГ, ДТГ і ДТА, які відрізняються, порівняно з індивідуальними фосфатами кобальту та нікелю. Типова термограма, зокрема, для каталізатора К-6 приведена на рис. 1.

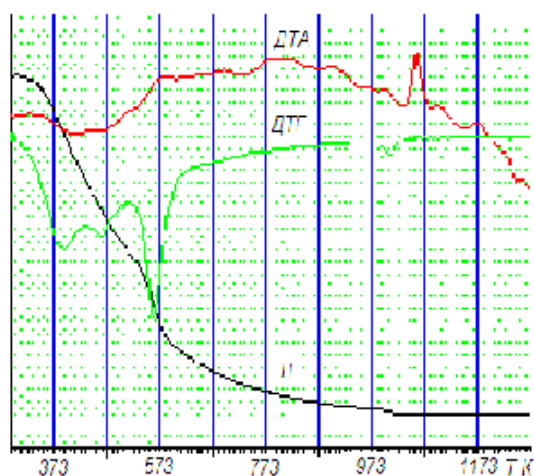


Рис. 1. Термограма каталізатора К-6.

Узагальнюючі криві ДТГ для складних каталітичних систем типу $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ приведені на рис. 2. Встановлено, що для синтезованих бінарних зразків К-1 – К-7 характерні різні форми води, які входять до їх складу: адсорбована, структурна, кристалізаційна, конституційна і т.д. Виділення ж цих форм води зі структури каталізаторів супроводжується різними наслідками та відповідними ендоефектами. При цьому кінетика термодесорбції води з

поверхні та з об'єму внутрішніх пор залежить від характеру взаємодії між молекулами в адсорбційних шарах і молекулами води на поверхні. При виділенні адсорбованої води з фосфатних каталізаторів зміна виду аніону не спостерігається. Однак усунення кристалізаційної та особливо конституційної води, супроводжується розривом хімічних зв'язків, інтенсивною дифузією парів води з ґратки та перебудовою фосфатного аніону. Всі синтезовані фосфати мають різні криві

ДТА і ДТГ, що відрізняються як від індивідуальних фосфатів кобальту і нікелю, так і між собою. На всіх кривих ДТГ зразків К-1 – К-4 спостерігаються досить значні піки ендоефектів в області $T=473-763$ К (рис. 2). Вони вказують на присутність різних за енергією взаємодії адсорбованих шарів води

на поверхні зразків фосфатів: шари конденсованої води (I) (в області $T=450-550$ К), води в мезопорах (II) (в області $T=620-670$ К) і адсорбційних шарів води, розміщених безпосередньо на поверхні фосфатів (III) (в області $T=730-770$ К).

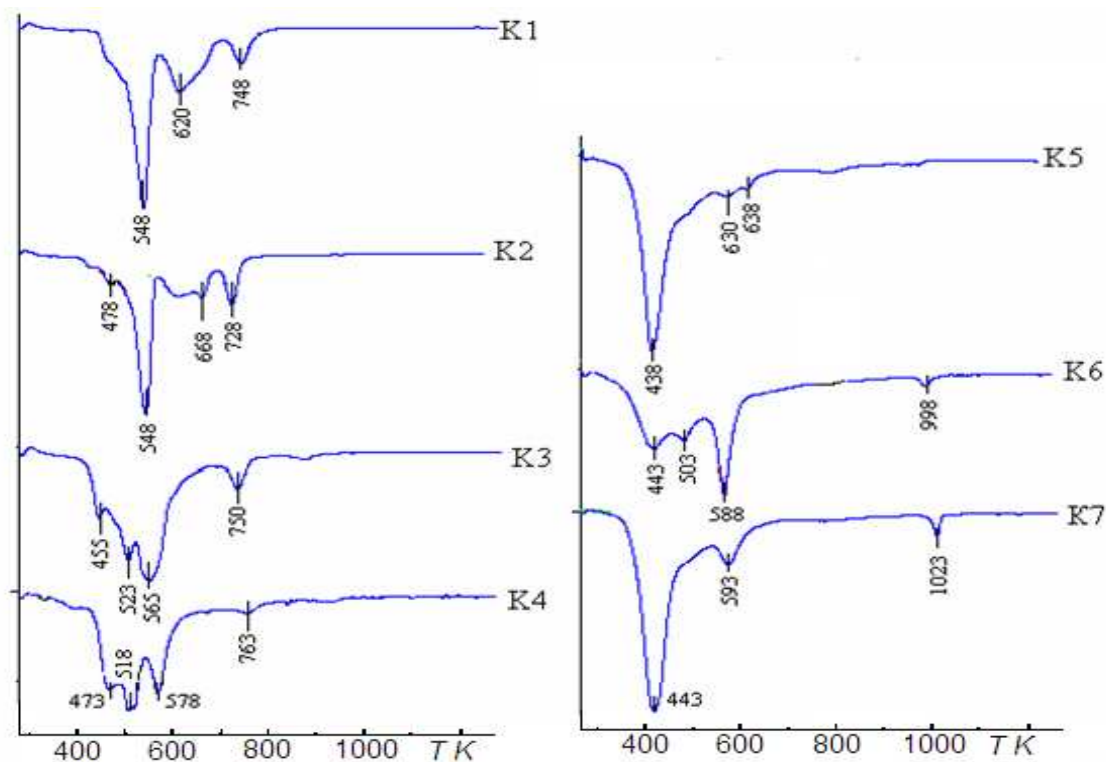


Рис. 2. Криві ДТГ складних каталізаторів К-1 – К-7.

На основі аналізу термограм було виявлено амонійфосфатні сполуки, що утворились при осадженні фосфатів аміаком на першому етапі синтезу, тому утворення піків ендоефектів в області температур 450-730 К можна пояснити як наслідком виділення різних форм води, так і термічного розкладу амонійфосфатних сполук з виділенням амонію. Хід кривих підтверджує, що втрата різних форм води зразками складних фосфатних систем відбувається по різному: на зразку К-1 (99,5% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times 0,5\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$) з великим вмістом $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ є три чіткі ендоефекти ($T=548, 620$ і 748 К), які відповідають зазначеним трьом формам води (рис. 2). При поступовому збільшенні вмісту фосфату нікелю в системі смуга при $T=548$ К спочатку практично не змінюється (каталізатор К-2 із 1,0 мас. % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$), тоді як додавання 25% і більше $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

призводить до виникнення трьох смуг в області $T=473-578$ К. Це підтверджує наявність в даних системах інших типів взаємодії з поверхнею. Можна стверджувати, що наявність таких ендоефектів може бути пов'язана і з розкладом амонійних сполук, які були виявлені в досліджених системах. Зразок К-5 (25% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ і 75% $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$) має відмінний від всіх інших зразків ДТГ спектр: на ньому спостерігається один сильний ендоефект ($T=438$ К) і два дуже слабкі ендоефекти ($T=530$ і 638 К), що свідчить про переважно одну форму адсорбованої речовини. На основі дифрактограми повітряно-сухого каталізатора К-5, він містить в невеликих кількостях $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ і $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$, а інше припадає на прості ортофосфати кобальту і нікелю. Тому можна припустити, що ендоефект при $T=438$ К відповідає десорбції

конденсованої на поверхні води, а ендоефекти при $T=530$ К і 638 К відповідають розкладу $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ і виділенню води з мезопор (рис. 2). Зразки К-6 і К-7, крім ендоефектів в області температур 443 - 593 К,

містять і ендоефекти при $T=998$ К і 1023 К відповідно.

Їх утворення можна пояснити і на основі аналізу кривих ДТА (рис. 3).

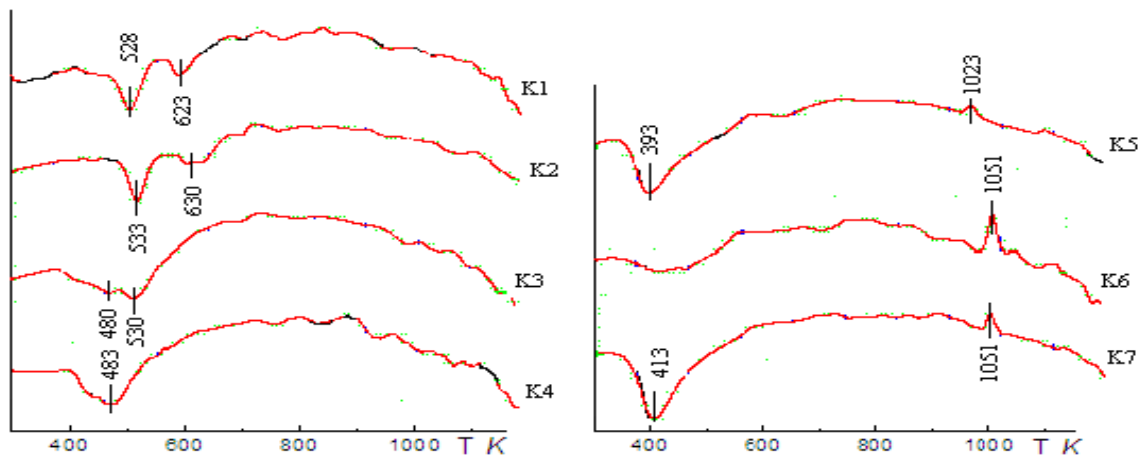


Рис. 3. Криві ДТА складних каталізаторів К-1 – К-7.

Вигляд кривих ДТА зразків К-5 – К-7 суттєво відрізняється від інших: для всіх цих систем чітко проявляється один екзоефект в області $T=1023$ - 1051 К. Його присутність можна пояснити утворенням кристалічної фази, яка відсутня у всіх інших зразках. Важливим є і той факт, що максимальний екзоефект спостерігається в системі К-6 (1% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ і 99% $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$).

Всі синтезовані складні каталітичні фосфатні системи типу $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ після прожарювання при $T=973$ К і вище існують вже у вигляді безводних солей, що підтверджують і дані рентгенофазового, ІЧ-спектроскопічного та хімічного аналізів.

Максимум екзотермічного ефекту для зазначених бінарних систем знаходиться при $T=1051$ К. Подальші проведені дослідження підтвердили, що складна бінарна кобальт-нікель-фосфатна система К-6 має відмінні від інших систем ІЧ-спектри, кислотні центри на поверхні і, як наслідок, також відмінні каталітичні властивості.

Таким чином одержані результати добре узгоджуються з [17-19] та свідчать, що як і прогнозувалось, при зміні складу кобальт-нікель-фосфатної системи шляхом модифікації фосфату кобальту йонами нікелю(II), вдалось одержати каталізатор, на поверхні якого утворилася оптимальна хімічна структура, яка володіє найбільшою

вибірковістю в процесі парціального перетворення етану в етилен.

Список використаних джерел

1. Буянов Р.А. Научные основы приготовления и технологии катализаторов. *Катализ и катализаторы*. 1998, 151–152.
2. Гомонай В.И. Физико-химические основы подбора гетерогенных катализаторов парциального окисления n-алканов: *Автореф. дис. ... док. хим. наук: 02.00.04, ИФХ АН УССР, Київ*, 1990.
3. Голуб Н.П. Закономерности каталитического окисления этану на кислотных катализаторах: *Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04, КНУ ім. Тараса Шевченко, Київ*, 1996.
4. Golub N., Gomonay V., Gomonay P., Szekeresh K. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes. *Adsorption Science & Technology*. 1999, 17(5), 403–406.
5. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Под ред. проф. Уманского Я. М.: *Гос. изд-во физ.-мат. литературы*. 1961, С. 860.
6. Диллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. Т.2. М.: *Недра*, 1966. С. 362.
7. Небола И.И. Расшифровка рентгенограмм порошков. М.: *Металлургия*, 1975. С. 247.
8. Staszczuk P., Danielkiewicz T., Klinowski J. The investigations of the adsorbed layers and heterogeneous properties of the MCM-41 molecular sieve using the special thermal analysis method. *IV Polish-Ukrainian Symposium "Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and*

their technological applications". Lublin, Poland. 1999, P. 51.

9. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. С. 395.

10. Берг Л.Г., Бурмистрова Н.П., Озерова Н.И., Цуринов Г.Г. Практическое руководство по термографии. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1967. С. 219.

11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1982. С. 160.

12. Накамото К. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. М.: Наука, 1981. С. 247.

13. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. С. 209.

14. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. С. 35.

15. Рубаник М.Я., Гороховатский Я.Б. Неполное каталитическое окисление олефинов. К.: Техника, 1964. С. 35.

16. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. С. 125.

17. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. К.: Наукова думка, 1977. С. 173.

18. Голодец Г.И. Роль кислотных свойств поверхности в реакциях гетерогенного каталитического окисления. Катализ и катализаторы. 1980, 18, 66–75.

19. Гомонай В.І. Шляхи парціального перетворення C₁-C₄ вуглеводнів. Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія». 1997, 2, 81–86.

Стаття надійшла до редакції: 15.05.2018.

DIFFERENTIAL AND THERMAL ANALYSIS OF COMPLEX CATALYTIC SYSTEM OF TYPE $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

Golub N.P., Golub E.O., Barenblat I.O., Gomonay V.I., Szekeresh K.Yu.

Individual phosphates of cobalt and nickel and seven new complex oxide catalytic systems based on cobalt phosphate were synthesized by modifying it with ions of Ni²⁺ type $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ with different content of both phosphates having acidic surface properties. The modern methods of analysis have studied the composition, structure and some physical and chemical parameters of all synthesized samples. The influence of the synthesis conditions on the nature of the formation of their structure and the corresponding physico-chemical and catalytic properties was studied with the help of differential-thermal analysis. It is established that for synthesized binary samples, various forms of water that are part of their composition are characteristic: adsorbed, structural, crystallization, constitutional, etc. Allocating them from the structure of catalysts in the process of heat treatment is accompanied by various effects and corresponding endo-effects. In this case, the kinetics of water thermosorption from the surface and from the volume of internal pores depends on the nature of the interaction between the molecules in the adsorption layers and water molecules on the surface. In the allocation of adsorbed water from phosphate catalysts, the change in the type of anion is not observed. However, the elimination of crystallization, and especially constitutional water, is accompanied by a rupture of chemical bonds, intense diffusion of water vapor from the lattice and rearrangement of phosphate anion. All synthesized phosphates have different curves of DTA and DTG, which are different from individual phosphates of cobalt and nickel, and with each other. It is established that on all DTG curves of K-1-K-4 samples quite significant peaks of endo-effects are observed in the region $T = 473\text{-}763$ K. They indicate the presence of various interactions of adsorbed aqueous layers on the surface of samples of phosphates: the layers of condensed water (I) (in the region $T = 450\text{-}550$ K), water in mesopores (II) (in the region $T = 620\text{-}670$ K), and adsorption layers of water directly on the surface of phosphates (III) (in the region $T = 730\text{-}770$ K). After calcining at $T = 973$ K and at higher temperatures, all synthesized complex catalytic phosphate systems exist in the form of anhydrous salts, which is confirmed by the data of X-ray diffraction, IR spectroscopic and chemical analyzes.

Keywords: catalysis; catalyst; heterogeneous oxidation; partial oxidation of n-alkanes; C₁-C₄ – hydrocarbons; ethane; ethylene; phosphates.